Die Isomeren der Fluorzyan-Verbindungen.

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Heinz Grammel

aus Reichenbach, Eulengebirge.

Referent:	Korreferent:
Prof. Dr. phil. Dr. Ing. h. c. O. Ruff	Prof. Dr. Ing. H. Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Sept. 1937.

Breslau 1938

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg

* 43583

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsangabe.

Seite:

A. Einleitung. 7

B. 1. Das gelbe Blutlaugensalz als Verdünnungsmittel. 7

2. Vorversuche mit entwässertem $K_4[Fe(CN)_6]$ 7

3. Die Fluorierung des $K_4[Fe(CN)_6]$/AgCN-Gemisches 8

a) Der Rückstand des fluorierten Gemisches. 8

b) Die Fluorierungsprodukte. 9

c) Bestimmung der bei Fraktion III durch Waschen mit 2n NaOH absorbierten Gase. 9

4. Daten des $C_2N_2F_8$-Isomeren-Gemisches 10

a) Die Isomeren des $C_2N_2F_8$ 11

b) Reaktionen des $C_2N_2F_8$-Isomeren-Gemisches 11

c) Reaktion des $C_2N_2F_8$-Isomeren-Gemisches mit Hg . . . 11

d) Die Untersuchung der erhaltenen Gase durch die Reduktion mit Hg. 13

e) Das $C_2N_2F_8$-Isomeren-Gemisch in Reaktion mit flüssigem NH_3 . 15

5. $C_2N_2F_6$-Isomeren-Gemisch + Piperidin 18

6. Nachprüfung der Reaktion des $C_2N_2F_6$-Isomeren-Gemisches mit fl. NH_3 und anschließend mit Hg. 19

7. Das $C_2N_2F_4$. Dampfdruckkurve und einige chem. und physikal. Konstanten. 21

8. Dampfdruckkurve. Siede- und Schmelzpunkt des $F_3C—N=N—CF_3$. 24

C. Zusammenfassung. 25

A. Einleitung.

Bei Versuchen, alkylierte Stickstoffluoride darzustellen, ist es O. Ruff und M. Giese[1]) gelungen, C-N-F-Verbindungen in großer Mannigfaltigkeit herzustellen. Hierzu fand das AgCN Verwendung, welches aber nur in verdünnter Form mit CaF_2-Pulver in einem Verhältnis von 1 : 2 zu gebrauchen war; das zur Fluorierung nötige elementare Fluor wurde unter vermindertem Druck durch die AgCN/CaF_2-Mischung geleitet. Diese Maßregeln sind nötig, da 1. das reine AgCN mit elementarem Fluor zu Detonationen Anlaß gibt und 2. damit nicht nur die End-, sondern auch die Zwischenprodukte der Fluorierung faßbar werden. Es entstehen dabei: N_2, CF_4, CF_3NO, $CF_3.NF_2$, SiF_4, COF_2, CO_2, N_2O, C_2F_6, isomere Gemische der Formel $(CNF_3)_2$ und $(CNF_4)_2$, nebst ähnlichen Gemischen noch höher molekularer Form.

Da das AgCN zur Darstellung größerer Mengen dieser Reaktionsprodukte viel zu kostspielig werden würde, soll vorliegende Arbeit sich vor allem damit befassen, ein Magermittel zu finden, das fluorierbare CN-Gruppen enthält. Auf diese Weise hätte man ein Verdünnungsmittel, das gleichzeitig die Ausbeute an C-N-F-Verbindungen erhöhte und damit die Herstellung dieser Reaktionsprodukte verbilligte. Gleichzeitig soll die Reproduzierbarkeit der Arbeiten von Ruff und Giese erwiesen werden, insbesondere die Isomerie des $C_2N_2F_6$.

B.

1. Anstatt des CaF_2 wurde nun das gelbe Blutlaugensalz $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ auf seine Verwendbarkeit als Verdünnungsmittel untersucht. Zu diesem Zwecke wurde das $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ entwässert, denn ein H_2O-Gehalt des Fluorierungsgemisches stört die Fluorierung des AgCN, da ein großer Teil des elementaren Fluors zur Bildung von Flußsäure verbraucht wird. Das Entwässern wurde nach K. Schröder[1]) durchgeführt. Eine quantitative Entwässerung wird durch 2 bis 3 Stunden langes Erhitzen auf 90° erreicht.

2. Dieses entwässerte $K_4[Fe(CN)_6]$ wurde nun in einem kleinen Quarzturm fluoriert. Die Bedingungen des Fluorierens wurden variiert von einem Druck von 15 mm bis 1 Atm. und einer Temperatur von 20° C bis ca. 100° C. Eine merkliche Reaktion wurde nicht fest-

---

1) O. Ruff u. M. Giese, Die Fluorierung des Silberzyanids. Ber. d. ch. G. 69, 598.

1) Z. f. anorg. Chem. 72 (1911) S. 89.

gestellt. Das $K_4[Fe(Cn)_6]$ allein läßt sich also nicht fluorieren. So wurde nun das Zyansalz mit geringen Mengen AgCN gemischt (auf ca. 6 g $K_4[Fe(CN)_6]$ ca. ½ g AgCN). Nach geringer Erwärmung des Gemisches trat eine Reaktion mit rotvioletter Feuererscheinung ein, die aber nur kurze Zeit anhielt. Als Kondensat entstand eine nur geringe Menge weiß und bläulich gefärbter Substanz, die wohl nur vom fluorierten AgCN herrühren konnte. Nun wurde ein Gemisch von 1 Teil AgCN mit 2 Teilen $K_4[Fe(CN)_6]$ mit elementarem Fluor zur Reaktion gebracht. Hierbei trat eine starke Wärmetönung auf und eine Verfärbung der Mischung nach grauschwarz. Es wurde bei einem Druck von 25 mm fluoriert. Mit einem gewöhnlichen Thermometer wurden durch Anlegen an den Quarzturm eine Temperatur von 110° C gemessen. In der Gasfalle sammelten sich Kondensate von weißer und grünblauer Färbung. Nach diesen Versuchen eignet sich das entwässerte $K_4[Fe(CN)_6]$ also durchaus als Verdünnungsmittel, bei dem außerdem noch die Möglichkeit besteht, daß die Zyangruppe mit fluoriert wird. Das AgCN wurde daher nicht mehr zur Herstellung der Gase mit CaF_2, sondern mit entwässertem $K_4[Fe(CN)_6]$ gemischt.

3. Die Fluorierung größerer Mengen wurde in derselben Apparatur, wie sie Ruff und Giese[1]) verwandten, vorgenommen. Der Verlauf der Reaktion ließ sich leicht durch den F_2-Druck regulieren. Es wurde flüssiges Fluor, das in einer Gasfalle kondensiert worden war, verwandt. Der F_2-Druck läßt sich durch tiefes oder weniger tiefes Einkühlen in flüssiger Luft und durch gleichzeitiges Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe regulieren. Die entstandenen Kondensate waren weiß und blaugrün und enthielten N_2. Dem Aussehen nach entstanden dieselben Gase wie sie bei der Ausgangssubstanz (CaF_2/AgCN Mischung) erhalten worden waren. Es wurden insgesamt 90 ccm flüssiges Fluor verbraucht, um 32 ccm flüssige Kondensate zu erhalten.

3a. Die fluorierte Substanz ist schwarz, löst sich im Wasser unter Gasentwicklung und reagiert sauer. Die Gasentwicklung rührt vom gebildeten AgF_2 her, das sich unter O_2-Entwicklung löst. Die schwarzgefärbte Substanz enthält kein $K_4[Fe(CN)_6]$ mehr, dafür aber große Mengen F_2. Es ist also eine Fluorierung des Kaliumferrozyanids erfolgt nach folgender Gleichung:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 25F = 4KF + FeF_3 + 6CNF_3.$$

Bei dieser Arbeitsweise war die Fluorierung des K_4FeCy_6 vollständig. Auch konnte festgestellt werden, daß die Reaktion über das K_3FeCy_6 geht. Das AgCN wurde also im folgenden nur in Mischung mit Kaliumferrozyanid im Verhältnis 1:2 fluoriert.

1) O. uff u. M. Giese, Die Fluorierung des Silberzyanids I. Ber. d. d. chem. G. 69 (1936) 598.

3b. Die mit verflüssigtem N_2 verdünnten Destillate wurden durch Absaugen vom Stickstoff befreit und bei 60 mm in 4 Hauptfraktionen geteilt (siehe Ruff und Giese[1])).

Fraktion I bis —120° fast reines CF_4, ca. 4% der Gesamtmenge.

Fraktion II bis —80° flüssig, bläulich gefärbt, enthält: N_2O, SiF_4, CO_2, CF_3NO, CF_3NF_2, C_2F_6, COF_2. Die blaue Färbung rührt vom blauen Gas CF_3NO her. ca. 30% der Gesamtmenge.

Fraktion III bis —40° ist grünlich gefärbt, enthält neben geringen Mengen der vorher genannten Gase hauptsächlich: $C_2N_2F_6$ in Form verschiedener Isomerer, als da in Betracht kommen:

I. $F_3C—N=N—CF_3$ in cis- und trans-Form.

II. $F_3C—N=CF\cdot NF_2$ in cis- und trans-Form.

III. $F_2C=N—CF_2\cdot NF_2$.

IV. $F_2C—NF$ / $F\,N—CF_2$

V. $F_2C—NF$ / $F_2C—NF$

VI. $F_2N\cdot CF=CF\cdot NF_2$ in cis- und trans-Form; ca. 60% der erhaltenen Gase.

Fraktion IV bis —5° enthält $C_2N_2F_8$ und höher molekulare Gase von der Zusammensetzung $(CNF_3)x$ und $(CNF_4)x$. ca. 4% der Gesamtmenge.

Es wurde festgestellt, daß nur eine verschwindend kleine Menge der Produkte der Fraktion IV durch die Fluorierung des $AgCN/K_4[Fe(CN)_6]$ Gemisches erhalten wurde, die in der Veröffentlichung über die Fluorierung des Silberzyanids als „Öle" bezeichnet waren. Mengenmäßig waren es nur ein Bruchteil eines ccm. Dies erklärt sich daraus: Es war schon früher festgestellt worden, daß bei intensiver Kühlung des Reaktionsgefäßes und bei Verwendung von mehr CaF_2 als der Mischung $CaF_2/AgCN$ = 2:1 entspricht, die Ausbeute an höher siedenden Reaktionsprodukten („Ölen") größer wird. Da aber die neue Mischung $AgCN/K_4[Fe(CN)_6]$ bei intensiver Kühlung mit elementarem Fluor keinerlei Reaktion einging, mußte ohne Kühlung fluoriert werden. Hieraus erklärt sich schon allein die geringe Ausbeute an Ölen und damit ist der Beweis erbracht, daß man durch äußere Beeinflussung der Temperatur, sei es durch Kühlung oder sei es durch Erwärmen, ein bestimmtes Mischungsverhältnis der einzelnen Gase erreichen kann.

3c. Da sowohl das CF_4 aus Fraktion I, als auch aus Fraktion II das COF_2 und das C_2F_6 bekannt sind, und das CF_3NF_2 sehr schwer

1) O. Ruff u. M. Giese. Ber. d. d. chem. G. 69, 598.

von den übrigen Gasen zu trennen ist, und auch das CF_3NO von Ruff und Giese genauestens bearbeitet worden ist, wandte ich mich vor allem im folgenden Teil meiner Arbeit der Fraktion III zu. Diese Fraktion war im gasförmigen Zustand durch einen NO_2-Gehalt braun gefärbt; sie wurde deshalb mit 2n NaOH gewaschen. Die qualitative Analyse der Waschlauge ergab, daß CO_3", F', CN' und NO_2' in ihr enthalten war. Der CO_3" und F'-Gehalt kann von einem Gehalt des Rohgases von COF_2 oder von einem noch unbekannten Gas herrühren. Aus diesem Grunde wurde eine quantitative Analyse durchgeführt. Es wurden 15,5 g Rohgas mit 2n NaOH gewaschen. Nach dem Waschen blieben 13,29 g Gas übrig.

Folglich wurden 14,25% = 2,21 g Gas durch die NaOH gebunden. Die Waschlauge wurde auf 1000 ccm aufgefüllt und CN' nach Liebig bestimmt. CO_3" nach Chemikerkalender II. 1929. S. 550. F' als CaF_2 und N_2 durch Reduktion mit Dewarda-Legierung. Aus den gefundenen Werten

0,7067 g F, 1,0079 g CO_2, 0,08095 g CN, 0,1425 g N

berechnet sich etwa die folgende Zusammensetzung der von 2n NaOH adsorbierten Gase.

1.19 g COF_2
0.189 g CO_2
0.162 g CN
0.660 g NO_2

2.201 g Gas, insgesamt wurden	2.21 g Gas
adsorbiert. Die Analyse ergab	2.201 g Gas,
bleibt ein Rest von	0.009 g Gas.

Damit scheint die ungefähre Zusammensetzung der adsorbierten Gase gegeben und damit auch bewiesen zu sein, daß in diesem kaum noch ein unbekanntes Gas enthalten sein kann.

4. Das durch die NaOH gewaschene und nachher getrocknete Gas wurde nun fraktioniert. Der Hauptlauf ergab die Dichte von 163,2 gegenüber einer theoretischen Dichte von 166 für das $C_2N_2F_6$. Der Nachlauf ergab eine Dichte von 203,8. Es handelt sich hier um das Gas $C_2N_2F_8$: M theoretisch = 204 (s. S. 11). Von diesem Gas wurden die Dampfdruckkurve und einige Daten bestimmt, die mit denen in der Dissertation von Giese veröffentlichten übereinstimmten.

Die fl.Dichte am Siedepunkt beträgt d = 1,607,
nach Giese: d = 1,608
Die fl.Dichte bei —100° beträgt d = 1,876,
nach Giese: d = 1,878
Der Siedepunkt liegt bei —2,2° C.

Der Schmelzpunkt war nicht festzulegen, da dieses Gas bei langsamsten Auftauens erst sirupös, dann dickflüssig und allmählich eine leicht bewegliche Flüssigkeit wird. Auch beim Einfrieren trat niemals, trotz langsamsten Abkühlens, eine Kristallisation auf. Es ist dies ein klarer Beweis dafür, daß es sich auch hier wie beim $C_2N_2F_6$ um eine Mischung aus mehreren Molekülarten handelt. Und dies sollte nun im folgenden untersucht und bewiesen werden.

4a) Bei dem Gas von der Formel $C_2N_2F_8$ gibt es nur 3 Möglichkeiten von Isomeren dieser Zusammensetzung.

I. $F_3C - NF - NF - CF_3$
II. $F_2N - CF_2 - CF_2 - NF_2$
III. $F_3C - NF - CF_2 - NF_2$.

4b) Um nun einen Anhalt für das chemische Verhalten und die Konstitution der einzelnen möglichen Isomeren zu erhalten, wurden eine Anzahl informierender Versuche angestellt, die in folgender Tabelle eingetragen wurden.

Tabelle 1.

Gas	Reagenzien	
$C_2N_2F_8$	konz. H_2SO_4	keine Reaktion
„	konz. $H_2SO_4 + Mn_2O_7$	„ „
„	konz. HNO_3	„ „
„	Br_2	„ „
„	BrF_3	„ „
„	gasf. NH_3	„ „
„	fl. NH_3	Flüssigkeit färbt sich dunkel. Abspaltung von N_2.
„	Hg	Hg verschmiert an d. Oberfläche. Keine N_2-Abspaltung.

Das Gas reagierte nur mit flüssigem NH_3 im Bombenrohr und andererseits mit Hg nach längerem Schütteln. Gegen alle anderen angeführten Reagenzien war das Gas trotz Erwärmen indifferent. Mit Hg ist eine Reaktion erst nach mehreren Tagen Schüttelns auf der Schüttelmaschine feststellbar. Die Dichte des Gases war geringer geworden. Es muß also ein Abbau stattgefunden haben.

4c) Das gesamte $C_2N_2F_8$ wurde nun in 2 Teile geteilt und der eine Teil mit Hg zur Reaktion gebracht. Das Molgewicht des Gases betrug 203,8 theoretisch 204. Der Kolben mit dem Gas u. dem Hg wurde nun in die Schüttelmaschine gebracht und bei Zimmertempe-

ratur geschüttelt. Es trat ein starker Umsatz mit dem Quecksilber ein. Das Hg verschmierte und wurde schließlich teilweise ein lockeres graues Pulver. Nach 9 Tagen Schütteln wurde die erste Dichtebestimmung gemacht, die einen Wert von 192,5 ergab. Unkondensierbares Gas ist durch diese Reaktion nicht entstanden. Das Gas wurde, nachdem es wieder zu demselben Hg zurückgesaugt worden war, weiter geschüttelt. Nach insgesamt 21.5 Tagen wurde eine zweite Molekulargewichtsbestimmung gemacht und festgestellt, daß während dieser 21,5 Tage eine Differenz von 29,3 Einheiten aufgetreten ist. Die Dichte war auf 179,5 gesunken. Die Reaktion des Gases mit dem Hg geht also noch weiter. Nach 27 Tagen ist die Dichte nur noch 170,5. Der Unterschied vom Gas 203,8 (Ausgangsgas) und diesem augenblicklichen Gas beträgt nun 33,3 Einheiten. So konnte nach weiterer Reaktion am 63. Tage eine Dichte von 160,7 gemessen werden. Da der Abbau des Gases durch das Hg allem Anschein nach immer noch nicht zum Abschluß gekommen ist, wird das Gas noch weiter geschüttelt. Und schließlich nach insgesamt 114 Tagen wurde dieser Versuch unterbrochen und eine Dichte von 147,8 festgestellt. Der Abbau ist also noch weiter gegangen. Eine N_2-Abspaltung, bezw. das Auftreten eines unkondensierbaren Gases ist während der gesamten Versuchsreihe nicht nachzuweisen gewesen. Die einzelnen Werte für die gefundenen Dichten mit den dazugehörigen Zeiten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Zeit in Tagen	gefundene Dichte
—	203,8
9	192,5
21,5	179,5
27	170,5
63	160,7
114	147,8

Aus den Dichten und den dazugehörigen Zeiten wurde eine Zeit/Molekulargewichtskurve aufgestellt. (Tabelle 3, s. S. 13.)

Aus dieser Kurve ist deutlich ersichtlich, daß es sich bei diesem Gas anscheinend um 3 Isomeren handelt. Das eine wird schneller als das andere durch das Hg abgebaut und ein drittes müßte erhalten geblieben sein. Um dies nachzuprüfen wurde noch ein Parallelversuch angesetzt. Das hierzu verwandte Gas hatte allerdings als Ausgangsdichte die Dichte 211. Es war also noch mit höhermolekularen Gasen verunreinigt. Da aber die Menge zu gering war,

mußte von einer Reinfraktion abgesehen werden. Tabelle 4, Seite 13 zeigt die Zeit-Molekulargewichtskurve des Gases 211.

Es ist auch hier bei dieser Kurve deutlich ersichtlich, daß anfangs ein schnellerer Abbau erfolgt. Allerdings kommt der schnellere Abbau hier etwas zeitiger zum Abschluß als bei dem vorhergehenden Versuch. Zur Erklärung ist bei diesem Gas nochmals darauf hinzuweisen, daß es sich hier eben nicht um ein ganz reines Gas handelt; sodaß die Verunreinigungen mit höhermolekularem Gas den klaren Verlauf der Reaktion überdeckt.

4d) Nun wurde das durch den Abbau mit Hg erhaltene Gas (M= 147,8) untersucht. Es ist selbstverständlich, daß dieses Gas ein Gasgemisch von mindestens 2 Gasen darstellt. Nach langwierigem und sorgfältigstem Destillieren wurden 2 Destillate erhalten, dessen eine Dichte 180 und die andere 130 war. Das Gas der Dichte 130 ergibt

Tabelle 3.

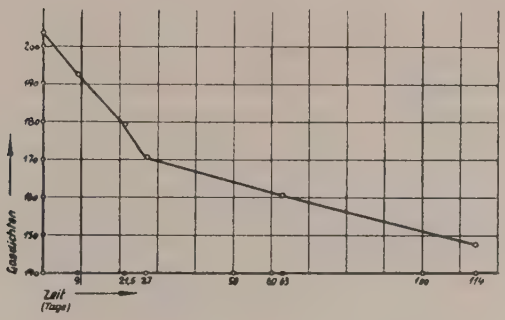
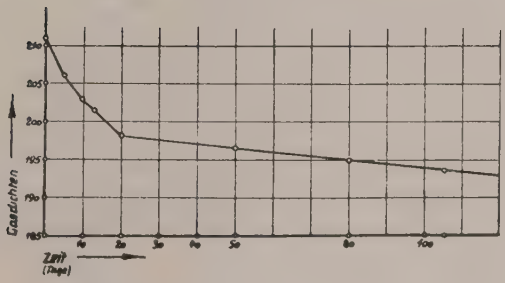


Tabelle 4.



mit der Dichte des Ausgangsgases verglichen eine Differenz von 73,8. Das Molekulargewicht von $2F_2$ ergibt 76. Es ist mit größter Wahrscheinlichkeit ein Abbau von $2F_2$ eingetreten, und ein Gas von der Formel $C_2N_2F_4$ entstanden, dessen theoretische Dichte = 128 sein müßte. Das Gas ist demnach noch mit etwas höhermolekularem verunreinigt. Nach der Formel könnte also das Isomere II (s. S. 11) abgebaut worden sein

$$\begin{array}{l} F_2C - NF_2 \\ \quad | \\ F_2C - NF_2 \end{array} \rightarrow -2F \cdot \quad \begin{array}{l} F_2C - N \\ \quad | \quad \| \\ F_2C - N \end{array}$$

Da ein Versuch, das $C_2N_2F_4$ vollends rein darzustellen, bedingt durch die verhältnismäßig kleine Menge, nicht möglich war, sollte nun eine Verbrennung des Gases über Natrium[1]) Aufschluß und die Bestätigung über die Zusammensetzung dieses Gases bringen. Als nun zur Verbrennung das Gas über das erwärmte Natrium gezogen wurde, explodierte es mit scharfem Knall und zertrümmerte das Verbrennungsrohr und eine Gasbürette. Ein Gasrest von ca. 10 ccm, der noch von dem Gas erhalten blieb, wurde im Explosionskölbchen mit Funken gezündet. Auch dieser Gasrest explodierte. Dieses $C_2N_2F_4$ ist also genau so explosiv wie nach Ruff und Giese das $C_2N_2F_6$ und das $C_2N_2F_8$. Die Gesamtmenge des erhaltenen $C_2N_2F_4$ (verunreinigt) war 83,5 ccm aus 258 ccm Ausgangsgas = 32,3%.

Die andere Fraktion mit der Dichte von 180 wurde nun untersucht; daß ein Gas entstanden sein könnte, bei dem ein F' abgebaut worden wäre, ist nicht denkbar. Es besteht nur die Möglichkeit, daß hier ein Mischgas vorliegt. Um dieses Gas noch weiter zu trennen, sollte versucht werden, es mittels A-Kohle zu fraktionieren[1]). Nach dem Ausglühen der A-Kohle bei ca. 1000° wurde das gesamte Gas (M = 180) in die Kohle gesaugt. Beim Erwärmen der Kohle auf Zimmertemperatur wurde nur sehr wenig Gas abgegeben, sodaß mittels Wasserbad auf + 100° erhitzt wurde. Es wurden 18,4 ccm N_2 abgegeben. Stickstoff, der sich nur erklären ließ, daß eventuell noch vorhandenes $C_2N_2F_4$ sich an der Kohle zersetzt hätte, und N_2 und C_2F_4 gebildet worden wäre. Aber an kondensierbarem Gas wurde nur 5,7 ccm erhalten, anstatt 18,4 ccm. Beim weiteren Erwärmen der Kohle wurden wieder 13,8 ccm Gas frei, dessen Dichte zu 75 bestimmt wurde. Bei dieser geringen Menge ist selbstverständlich die Dichtebestimmung ungenau. Der Dichte nach könnte es ein Gemisch sein von $COF_2M = 66$ und CO_2. Beim Waschen des Gases mit 2% NaOH wurde das gesamte Gas adsorbiert und Spu-

1) Ruff u. Giese, B. 1936, 685.
1) Ruff u. Brettschneider, Z. f. a. Chem. 210.

ren von F' waren in der Lauge nachweisbar. Es kann sich hier nur um CO_2 und geringe Mengen von $COF_2M = 66$ handeln. Diese Gase sind aber nur erklärlich, daß die A-Kohle O_2 bekommen hat oder doch noch nicht vollkommen rein war.

Danach wurde die Kohle auf 150° C erwärmt und es wurden 36,8 ccm mit der Dichte von 128 abgegeben. Dieses Gas wurde nun mit 2% NaOH gewaschen und getrocknet. Die Waschlauge enthielt geringe Spuren von F', die mit Lanthanazetat nachweisbar waren. Die Dichte dieses Gases war nach dem Waschen mit NaOH auf 165,5 gestiegen. Die Menge war aber auf 18,3 ccm gesunken. Der Dichte nach handelt es sich hier also um $C_2N_2F_6$.

Nun wurde auf 300° C mittels Ölbad erhitzt. Es entstanden 38,8 ccm mit einer Dichte von 166,2. Nach dem Waschen mit NaOH wurde F' in der Lauge nachgewiesen. Es blieb im Rückstand eine rotbraune Substanz, deren Menge aber zu gering war, um identifiziert zu werden. Die nach dem Waschen übriggebliebene Gasmenge betrug 11,6 ccm und das Molgewicht betrug 203,8; die Dichte läßt auf unverändertes $C_2N_2F_8$ schließen.

Und schließlich wurde durch Erhitzen bis 700° C und gleichzeitigem Absaugen 8,4 ccm unkondensierbares Gas und 108 ccm kondensierbares Gas erhalten. Beim Waschen dieses Gases mit 2% NaOH trat Abscheidung von SiO_2 auf und die Lauge enthielt F', nachweisbar als CaF_2. Die gesamten 108 ccm wurden absorbiert.

Durch diese Versuchsreise ist der Beweis erbracht, daß eine Trennung der einzelnen Gase mit A-Kohle, wenn überhaupt, dann aber nur sehr schwer, erreichbar ist. Denn durch die A-Kohle wird anscheinend ein Bestandteil des Gases aufgespalten, was durch das Auftreten von N_2 als bewiesen angesehen werden kann. Außerdem muß die A-Kohle nicht völlig rein gewesen sein.

4e) Gleichzeitig wurde nun zur weiteren Untersuchung ein Abbau des $C_2N_2F_8$ mit flüssigem NH_3 durchgeführt. Insgesamt 979,9 ccm NH_3 wurden in ein Bombenrohr eindestilliert und dazu 188,3 ccm $C_2N_2F_8$ mit dem Molgewicht von 204. Das kondensierte Gas wurde nun aufgetaut und das $C_2N_2F_8$ mit dem flüssigen NH_3 bei —50° C zur Reaktion gebracht. Anfänglich trat eine Verfärbung nach hellgelb, gelb und späterhin sogar bis zu einem tiefdunkelbraun auf. Auch wurden beim Umschütteln die Glaswände des Bombenrohrs mit der dunkelbraunen Masse vollkommen verschmiert. Außerdem war die Bildung von Gasblasen in der Flüssigkeit zu sehen. Als keine weitere Reaktion mehr statthatte, was an keiner weiteren Verfärbung und Bildung von Gasblasen festgestellt werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch untersucht. Nach dem Öffnen des Bombenrohres wurde eine Menge von 47,95 ccm N_2 festgestellt. Das N_2 wurde abgesaugt und das Restgas kondensiert. Da das Gas noch überschüssiges NH_3 enthielt, wurde das NH_3

durch Schütteln mit H_2SO_4 entfernt. Beim Schütteln mit H_2SO_4 entstanden noch 0,92 ccm N_2, sodaß insgesamt 48,87 ccm N_2 bei diesem Abbau entstanden sind.

Das Volumen des übriggebliebenen Gases betrug nach dem Waschen mit H_2SO_4 und Trocknen 173,8 ccm. Es sind also von 188,3 ccm nur 173,8 ccm erhalten geblieben. **14,5 ccm** sind demnach verschwunden. Die Dichte des erhaltenen Gases betrug 194,1. Aus dieser Dichte errechnet sich, wenn aus: (Isomeren I. s. S. 11)

$$3\times \begin{matrix} F_3C{-}NF \\ | \\ F_3C{-}NF \end{matrix} + 2NH_3 \rightarrow 3C_2F_6 + 4N_2$$

das heißt aus 1 Mol Fluorid 4/3 Mol N_2 gebildet werden, folgendes Mischgasverhältnis zwischen unzersetztem Gas und $C_2F_6 : C_2F_6$ = 36,7 ccm und $C_2N_2F_8$ = 137,1 ccm. Auf 36,7 ccm C_2F_6 müßten nach vorhergehender Gleichung = 48,9 ccm N_2 gebildet worden sein. Daraus folgt 1. daß die Annahme, daß das bei der Behandlung mit flüssigem NH_3 gebildete Gas nur aus einem unverändertem Isomeren $C_2N_2F_8$ und C_2F_6 mit großer Wahrscheinlichkeit besteht und 2. daß in dem dunkelbraun gefärbten Rückstand der Stickstoff und Kohlenstoff aus den 14,5 verschwundenen ccm Gas restlos verblieben sein muß.

Es wurde nun das gesamte Gas M = 194,1 fraktioniert, um die einzelnen erhaltenen Gase zu identifizieren. Die Fraktion ergab zwei Gase, dessen eine Menge 33,5 ccm war mit einer Dichte von 140 (C_2F_6M=138). Dieses Gas ist also noch verunreinigt mit $C_2N_2F_8$ und zwar errechnen sich 1,1 ccm $C_2N_2F_8$, sodaß demnach nur **32,4 ccm** reines C_2F_6 vorliegen. Das andere Gas, also der zweite Teil der Fraktion, ergab eine Dichte von 201,8. Diese Dichte entspricht einem Gehalt von 4,4 ccm C_2F_6 und 135,9 ccm $C_2N_2F_8$. Es sind also insgesamt bei der Reaktion mit flüssigem NH_3 entstanden: 14,5 ccm Gas verschwunden, **137 ccm $C_2N_2F_8$** und **36,8 ccm C_2F_6**. Theoretisch müßten nach der Formel auf S. 16 36,7 ccm C_2F_6 und 137,1 ccm $C_2N_2F_8$ gebildet worden sein. Die theoretischen Überlegungen stimmen fast vollständig mit den experimentell gefundenen Daten überein, sodaß dies als Beweis für den Reaktionsverlauf angesehen werden kann.

Die drei angenommenen Isomeren S. 11 bestehen also zu Recht. Durch das flüssige NH_3 ist das Isomere I aufgespalten worden in

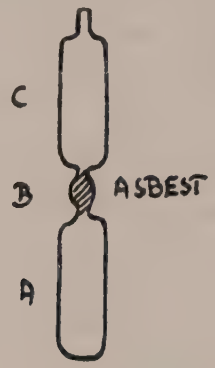
$$N_2 \text{ und } C_2F_6 : \left.\begin{matrix} F_3C \\ F_3C \end{matrix}\right\rangle - \begin{pmatrix} N \\ \vdots \\ N \end{pmatrix} F\,F$$

Isomere II ist erhalten geblieben, wogegen das Isomere III anscheinend mit dem flüssigen NH_3 den Rückstand gebildet hat. Für das

erhalten gebliebene Isomere II spricht die Tatsache, daß nach früheren Erfahrungen bei den Aminfluoriden die NF_2-Gruppe gegen NH_3 reaktionsträger ist, als die NF-Gruppe. Da kein anderes Isomeres mehr zur Verfügung steht als das an III. Stelle angeführte, muß dieses im Rückstand verblieben sein.

Der Rückstand wurde nun analysiert. Um den Rückstand vom gebildeten NH_4F zu befreien, wurde eine Extraktion mit flüssigem NH_3 durchgeführt.

Beschreibung der Extraktion:



Die Substanz wurde in den Teil A obenstehender Figur gebracht. Dann wird in dem kugelförmigen Teil B trockenes Asbest fest hineingestopft und nach dem Evakuieren in den Teil A NH_3 kondensiert und dann am obersten Teil von C abgeschmolzen. Nach dem Schmelzen des NH_3 trat Lösung der Substanz mit dunkelbrauner Farbe ein; das NH_4F bleibt ungelöst zurück. Nun wird das Rohr gedreht, sodaß A nach oben kommt. Das ungelöste NH_4F wird durch den Asbest abfiltriert. Nun wird durch Erwärmen und Abkühlen das NH_3 von C nach A und von A nach C kondensiert, sodaß eine vollkommene Extraktion des NH_4F stattfindet. Darauf wird das Rohr geöffnet und das NH_3 entfernt. Das reine NH_4F befindet sich quantitativ auf dem Asbest.

Insgesamt wurden 0,3184 g NH_4F ausgewogen. Zu erwarten sind, da das Salz einerseits aus den 14,5 ccm, andererseits aus den 36,8 ccm stammt, 0,3135 g NH_4F. Somit bleiben 0,3184—0,3135 = 0,0049 g NH_4F unerklärt. Denn das erhaltene NH_4F war rein. Allerdings ist die Menge von 0,0049 g ziemlich gering. Es sind auf 0,3135 g berechnet 1,5%.

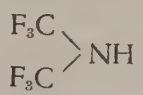
Die in NH_3 gelöste Substanz wurde vom NH_3 durch Absaugen getrennt. Zurück blieb eine rotbraune Substanz, die trotz sorgfältigsten Trocknens nicht trocken erhalten werden konnte. Sie ergab ein Gewicht von 0,1230 g. In Wasser mit blutroter Farbe leicht lös-

lich. Es war kein CN' oder CO_3'' nachweisbar. F' in geringen Spuren; also nur mit Lanthanazetat nachzuweisen. In großen Mengen enthielt die Substanz noch NH_3. Nach Zerstörung der Verbindung mit metallischem Na ließ sich NaCN und auch NaF nicht nur in Spuren nachweisen. Es könnte sich hier eventuell um hochpolimere C-N-F-Verbindungen handeln.

5. Da das Isomeren-Gemisch von $C_2N_2F_6$ mit Piperidin eine Anlagerungsverbindung bildet, sollte festgestellt werden, welche Anlagerungsverbindung entsteht und ob durch diese Reaktion eine Trennung der $C_2N_2F_6$-Isomeren möglich sei.

Um einige Anhaltspunkte für eine etwaige Versuchsreihe mit einer größeren Menge zu erhalten, wurden erst eine Menge von 61,5 ccm des Isomeren-Gemisches von $C_2N_2F_6$:M=166 mit reinem Piperidin zur Reaktion gebracht. Beim Zusammentreffen des Gases mit dem Piperidin trat leichte Erwärmung auf und von der Glaswand ausgehend trat eine Kristallbildung von feinen langen Nadeln auf, die ohne Mikroskop leicht sichtbar waren. Auch war bei dieser Reaktion eine Entwicklung von Gas zu beobachten. Das Gas blieb mit dem Piperidin einen Tag lang in Reaktion.

Nach dem Einfrieren des Kolbens wurde er an der Apparatur geöffnet; es trat unkondensierbares Gas auf und zwar 58,9 ccm N_2. Da nur 61,5 ccm Ausgangsgas vorlagen, mußte durch Piperidin, wenn das N_2 nur aus dem $C_2N_2F_6$ stammte und nicht etwa teilweise vom Piperidin, alle Isomeren zerstört worden sein. Beim Erwärmen auf —25° wurden 14,2 ccm Gas frei. Die Dichte dieses Gases ergab 152,5. Um einen Anhalt für die Zusammensetzung dieses erhaltenen Gases zu bekommen, wurde eine Verbrennung über Na durchgeführt. Aus den 14,2 ccm Gas waren 6,6 ccm N_2 entstanden. Die Fluor-Analyse ergab 0,07415 g F'. Der gefundene C-Wert ist 0,0132 g. Die Zusammensetzung des Gases ist also nach dem gefundenen Analysenergebnis und der Dichte folgende bezw. die Wahrscheinlichste:



	theoret.	gefunden
F.	0,0722	0,0741
C.	0,0152	0,0132
N.	7,1 ccm	6,6 ccm.

Der Rückstand der Piperidinreaktion, die entstandenen feinen Nadeln im Überschuß mit Piperidin lösten sich in H_2O unter Wärmeentwicklung. In dieser Lösung wurde eine F'-Bestimmung gemacht. Es wurden 0,2653 g F' gefunden. Die Ausgangsgasmenge

enthielt 0,3040 g F', sodaß nur 0,0387 g F für das Gas M = 152,5 übrig bleiben könnten. Es wurden aber 0,0741 g durch Verbrennung mit Na gefunden. Anscheinend tritt hier bei dieser Bestimmung eine Störung durch das Piperidin ein. Es ist durch diesen Versuch auf jeden Fall bewiesen, daß auf diesem Wege mit Hilfe des Piperidins k e i n e Trennung der Isomeren des $C_2N_2F_6$ durchführbar ist. Es tritt vor allem eine Anlagerung der Isomeren an das Piperidin ein und eine teilweise Aufspaltung.

6. Nach den Arbeiten von O. Ruff und M. Giese[1]) wurde festgestellt und bewiesen, daß das $C_2N_2F_6$-Rohgas sich nicht weniger als aus 5 Isomeren zusammensetzt, die im folgenden nochmals aufgezeichnet sind:

I. $F_3C.N:N.CF_3$ in cis- und trans-Form.
II. $F_3C.N:CF.NF_2$ in cis- und trans-Form.
III. $F_2C:N.CF_2.NF_2$.
IV. $F_2C(-NF)-FN-CF_2$ und $F_2C(-NF)-F_2C-NF$.
V. $F_2N.CF:CF.NF_2$ in cis- und trans-Form.

Diese Feststellung gelang einerseits durch den Abbau bezw. Reduktion des Gases mit flüssigem Ammoniak und Quecksilber und andererseits mit Quecksilber und Ammoniak. Bei der Behandlung des $C_2N_2F_6$-Rohgases entstand nach der Reaktion mit flüssigem NH_3 und anschließender Reduktion mit Hg ein Abbauprodukt, dessen Molekulargewichtsbestimmung 128 ergab, aber dessen Menge zu gering war, um einige physikalische und chemische Konstanten und eine Analyse durch Verbrennung über Na durchzuführen, und um dadurch dieses Gas zu identifizieren. Die Aufgabe dieses Teiles der Arbeit ist also dieses Gas M = 128, dessen Summenformel ergibt, daß es ein Gas der Formel von $C_2N_2F_4$ zu sein scheint, zu isolieren und durch Verbrennung die genaue Zusammensetzung und physikalische und chemische Konstanten festzulegen. Auch von dem indifferenten Restgas mit der Formel $F_3C.N = N.CF_3$ fehlen noch die wichtigsten Konstanten. Auch soll durch diese Versuchsreihe die Reproduzierbarkeit der vorher erwähnten Arbeit bewiesen werden.

Um eine genügend große Menge des gesuchten Gases zu erhalten, mußten eine beträchtlich größere Menge Rohgas zu dieser Versuchsreihe hergestellt werden. Das Gas wurde mit dem $K_4[Fe(CN)_6]$/AgCN-Gemisch und mit elementarem F_2 gewonnen. Es wurden insgesamt **1290,5 ccm** $C_2N_2F_6$-Isomerengemisch mit der theoretisch übereinstimmenden Dichte von 166 verwandt. Das Iso-

1) Berichte 69, 604. Die Isomerien des Dicyan-6-fluorids.

merengemisch wurde in 3 Bombenrohre verteilt mit abgemessenen Mengen NH_3 eindestilliert. Nach dem Abschmelzen wurden sie in Petrolätherbäder von —50° C gebracht und unter öfterem Schütteln zur Reaktion gebracht. Das NH_3 verfärbte sich nach dem Schmelzen dunkel und es wurde eine rotbraune Substanz abgeschieden. Auch war deutlich die Entwicklung von Gasbläschen zu sehen. Nachdem keine weitere Reaktion mehr feststellbar war (keine weitere Verfärbung und keine Entwicklung von Gasblasen), wurden die Bomben mit den Reaktionsprodukten in flüssiger Luft eingekühlt und an der Apparatur die Rohre geöffnet. Der durch die Reaktion mit flüssigem NH_3 entstandene Stickstoff wurde als solcher identifiziert und weggesaugt. Das erhaltene Gas reagierte nicht mehr mit flüssigem NH_3. Der flüssige NH_3 blieb völlig klar. Auch entstand kein N_2 mehr. Das gesamte Gas wurde mit verdünnter H_2SO_4 gewaschen. Das durch die H_2SO_4 herausgewaschene NH_3 wurde bestimmt und so konnte festgestellt werden, daß an Ammoniak insgesamt 2631 ccm verbraucht wurden. Nach dem Trocknen war die Dichte des Gases auf 147 gesunken und die Menge betrug nur noch 959 ccm. Durch diese Reaktion sind 331,5 ccm völlig verschwunden, das heißt also, daß eines der Isomeren (Isomere III) s. S. 19 durch Ammoniak total zerstört wurde. Dieses entspricht einem Prozentgehalt von 25,6.

Die 959 ccm des erhaltenen Gases mit der Dichte von 147 wurden nun der Fraktion unterworfen. Mittels eines Petrolätherbades von —130° konnte das Gas schließlich in zwei Teile fraktioniert werden mit der Dichte von 71,8 und 166. Der Wert von 71,8 entspricht der Dichte des Fluoroforms, CHF_3, dessen theoretische Dichte 70 ist, und unverändertem $C_2N_2F_6$. Es sind insgesamt 187,2 ccm CHF_3 gebildet worden. Somit sind 771,8 ccm $C_2N_2F_6$ erhalten geblieben. 528,7 ccm $C_2N_2F_6$ haben sich also mit 2631 ccm NH_3 umgesetzt und dabei ist die erhaltene Menge CHF_3 entstanden mit Entwicklung von 93,6 ccm N_2. Die 187,2 ccm CHF_3 entstammen einem Isomeren, das zu 14,5% im Isomerengemisch enthalten ist. Es handelt sich hier um das Abbauprodukt des Isomeren II. Also werden durch flüssigen NH_3 40,1% des Isomerengemisches abgebaut.

Das mit fl. NH_3 nicht reaktionsfähige $C_2N_2F_6$ M = 166 mit einer Menge von 771,8 ccm wurde jetzt der Reduktion mit Hg unterworfen. Das Quecksilber überzog sich sofort beim Zusammentreffen mit dem Gas mit einem grauen unansehnlichen Beschlag. 7 Wochen lang wurde das Gas mit dem Hg auf der Schüttelmaschine der Reduktion ausgesetzt. Der Einfachheit halber war es in mehreren Kolben zur Reaktion gebracht worden. Der graue Beschlag, der sich als HgF und fein verteiltes Quecksilber herausstellte, nahm während des Schüttelns zu und bildete graues feinstes Pulver. Nach

ca. 5 Wochen war die Reaktion beendet. Um ganz sicher zu gehen, daß dies tatsächlich der Fall sei, wurde noch 2 Wochen mit frischem Hg geschüttelt. Nun wurde das Gas wieder kondensiert. Es ließ sich 100%ig verflüssigen, der Beweis dafür, daß kein N_2 entstanden sein konnte. Auch dieselbe Menge wurde festgestellt. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 161,9. Dieses Mischgas ließ sich nun verhältnismäßig leicht fraktionieren in zwei Teile, dessen eine Dichte 128 und dessen andere 166 ergab. Letzteres war in einer Menge von 698,8 ccm vorhanden, wogegen vom Gas der Dichte 128 nur 73 ccm erhalten wurden. Durch die Reduktion mit Quecksilber ist also noch ein Isomeres abgebaut worden; nämlich das Isomere IV oder V, s. S. 19, welches zu 5,6% im Isomerengemisch enthalten ist. Das indifferente $C_2N_2F_6$, welches der Formel I entspricht, ist zu 54,3% im Rohgas. In folgender Tabelle 5 sind die von Ruff und Giese[1]) gefundenen Prozente und die in vorliegender Arbeit erhaltenen Prozentzahlen eingetragen.

Tabelle 5.

	R. u. G.	vorlieg. Arbeit
Isomere I.	51,5%	54,3%
„ II.	14,5%	14,5%
„ III.	25,7%	25,6%
„ IV. od. V.	8,3%	5,6%

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die einzelnen Werte in der Arbeit von Ruff und Giese durchaus reproduzierbar sind, wenn auch die Werte der Isomeren I und IV oder V etwas schwanken; diese geringen Unterschiede sind erklärlich, da die Fluorierungsmischung eine verschiedene bei Herstellung der Ausgangsgase war. Hier ist noch zu erwähnen, daß es sich tatsächlich um insgesamt 5 Isomeren handelt, denn Ruff und Giese konnten in ihrer Arbeit beweisen, daß der Abbau in 2 Stufen vor sich ging, wie dies in vorliegender Arbeit beim $C_2N_2F_8$ beobachtet worden ist.

7. Das Hauptinteresse vorliegender Arbeit besteht jetzt darin, das Gas mit der Dichte 128 zu untersuchen, die Summenformel und Konstanten festzustellen. Es standen leider nur 73 ccm dieses Gases zur Verfügung, aber trotzdem gelang es das Gas zu identifizieren. Nach der Dichte M = 128 konnte es sich nur um ein Gas von der Formel $C_2N_2F_4$ handeln, welches auch durch eine Verbrennung über Na[1]) bestätigt wurde. Die Verbrennung mußte ganz allmählich und unter stark vermindertem Druck durchgeführt werden, da

1) Berichte 69, 604.
1) Berichte 69, 685.

sonst das Gas mit dem Na explosionsartig reagiert, wie dies auf Seite 14 vorliegender Arbeit bereits dargestellt wurde. Aus Tabelle 6 sind die gefundenen Daten ersichtlich. Eingewogene Gasmenge = 0,2293 g.

Tabelle 6.

	theoret.	gefunden
F'	0,1362 g	0,1368
C	0,0429 g	0,0425
N	0,0501 g	0,0490

Diese Analysenergebnisse beweisen die angenommene Formel für ein $C_2N_2F_4$. Das F' wurde als CaF_2 bestimmt. Der Kohlenstoff wurde im Goochetiegel gewogen und teilweise als CN' nach Liebig bestimmt. Der Stickstoff war teilweise als CN' erhalten worden, zum größeren Teile aber als N_2-Gas bestimmt worden. Die Formel dieses $C_2N_2F_4$ ist in folgenden Möglichkeiten denkbar:

I. $F_2C—N$
$\quad\quad\quad

Tabelle 8 enthält die Werte, die zur Zeichnung der Dampfdruckkurve berechnet werden mußten.

Tabelle 8.

T abs.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	p mm	log p
202,0	4,95	446,7	2,6500
196,1	5,10	317,0	2,5010
188,7	5,30	199,6	2,3001
180,0	5,559	112,5	2,0411
173,9	5,75	72,6	1,8609
170,5	5,86	56,3	1,7505
163,9	6,139	31,6	1,4996

Tabelle 9.

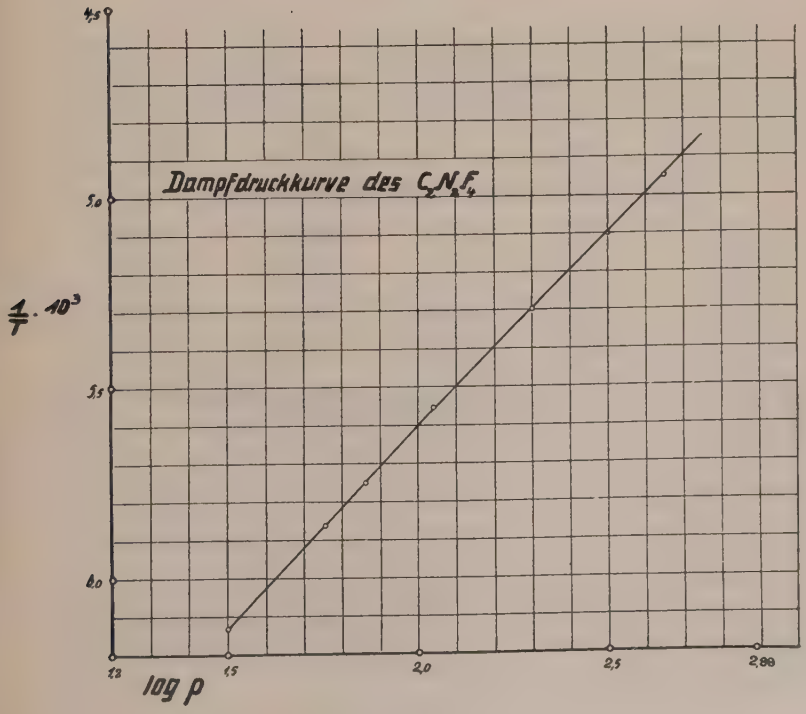


Tabelle 9 S. 23 stellt die Dampfdruckkurve des $C_2N_2F_4$ dar. Die Kurve strebt durch Verlängerung dem Wert 7,4 zu. Der Siedepunkt des Gases liegt nach der Dampfdruckkurve bei — 61,0° C. Der Schmelzpunkt wurde bei — 146,8° C ermittelt. Die Zeit-Temperatur-Kurve ergab einen scharfen Punkt. Die Dampfdruck- und Schmelzpunktsmessungen wurden nach dem bekannten Verfahren[1]) durchgeführt. Das Gas ist im flüssigen Zustand wasserklar und in fester Form rein weiß. Um chemische Reaktionen mit diesem Gas durchzuführen, war die Menge, die nach der Analyse verblieb, zu gering. Es konnte nur festgestellt werden, daß beim Zusammentreffen mit Bromwasser eine Entfärbung eintrat. Sodaß also eine Addition von Brom vorzuliegen scheint. Eine etwaige Abspaltung von Stickstoff war nicht festzustellen.

8. Schließlich wurde noch das zuletzt übriggebliebene Gas mit der Dichte von 166 zur Bestimmung einiger Konstanten herangezogen. Dieses indifferente $C_2N_2F_6$ hat nach dem Isomeren I (s. S. 9) die Formel eines Hexalfluoroazomethans nämlich $F_3C—N = N—CF_3$. Durch Festlegung der Dampfdruckkurve und des Schmelzpunktes wurde die Einheitlichkeit des Gases bewiesen. Tabelle 10 bringt die Werte der Dampfdruckkurve.

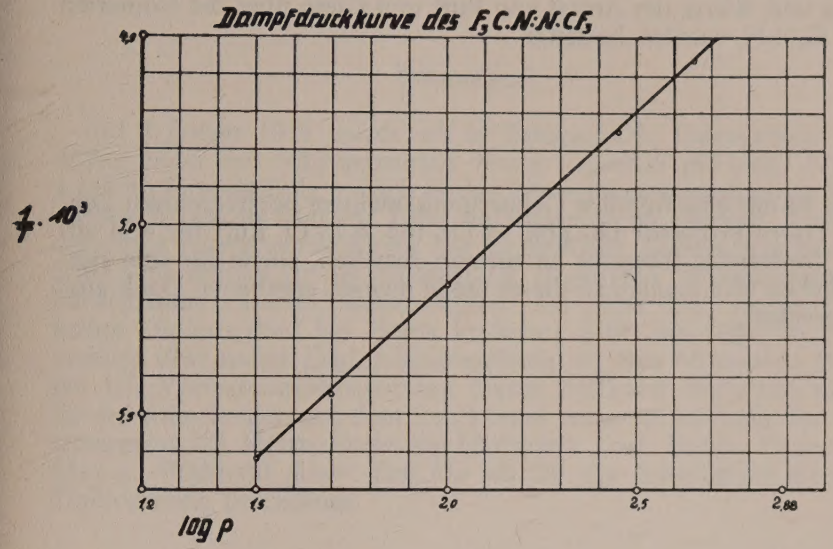
Tabelle 10.

T °C	T abs.	$\frac{1}{T} : 10^3$	p mm	lg p
— 54,0	219,2	4,56	446,7	2,6500
— 62,7	210,5	4,75	281,5	2,4494
— 79,5	193,7	5,16	100,0	2,0000
— 89,8	183,4	5,45	49,5	1,6946
— 95,5	177,7	5,62	31,65	1,5003

Tabelle 11 S. 24 zeigt die Dampfdruckkurve des $F_3C : N = N—CF_3$.

1) Berichte 69. 686.

Tabelle 11.



Nach der Dampfdruckkurve liegt der Siedepunkt bei — 42,8. Auch hier konnte ganz eindeutig der Schmelzpunkt durch die Zeit/Temperaturkurve festgestellt werden. Er liegt bei — 136,3° C bzw. 136,9 abs.

In fester Form ist das Gas fast rein weiß, wogegen es im flüssigen Zustande schwach grünlich gelb gefärbt erscheint.

C. Zusammenfassung.

Es wurde die Aufgabe gelöst anstatt CaF_2 ein Verdünnungsmittel zu finden, das fluorierbare CN'-Gruppen enthält; nämlich das gut entwässerte und getrocknete gelbe Blutlaugensalz. $K_4[Fe(CN)_6]$. Auch wurden die chemischen und physikalischen Daten des $C_2N_2F_8$ nachgeprüft. Es konnte ferner bestätigt werden, daß das $C_2N_2F_8$ aus mehreren, höchstwahrscheinlich 3 Isomeren, besteht. Beim Abbau des $C_2N_2F_8$ wurde auch das später erwähnte $C_2N_2F_4$ erhalten. Weiterhin wurde festgestellt, daß eine Trennung der Isomeren des $C_2N_2F_6$ mit Piperidin nicht möglich ist. Schließlich wurde das beim Abbau der Isomeren des $C_2N_2F_6$ erhaltene $C_2N_2F_4$ als solches identifiziert und dessen chemische und physikalische Konstanten be-

stimmt. Auch wurde Schmelz- und Siedepunkt und die Dampfdruckkurve des $F_3C{-}N:N{-}CF_3$ festgelegt. Die einzelnen Ergebnisse und Werte der Arbeit von Ruff und Giese über die Isomerien des $C_2N_2F_6$ wurden bestätigt.

Es ist mir eine freudige Genugtuung, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. phil. et Dr.-Ing. e. h. O. Ruff für sein allzeit förderndes Interesse an meinen Arbeiten, sowie für sein persönliches Wohlwollen an dieser Stelle meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 8. Januar 1911 wurde ich in Reichenbach, Eulengebirge als dritter Sohn des Stadtingenieurs Franz Grammel geboren. Nach 4 Jahren Grundschule trat ich in das Reformrealgymnasium zu Reichenbach ein, an dem ich 1931 die Reifeprüfung bestand. Ostern desselben Jahres wurde ich an der Schlesischen Technischen Hochschule zu Breslau in der Fakultät für allgemeine Wissenschaften, Fachrichtung Chemie, immatrikuliert. Im März 1935 begann ich meine Diplomarbeit bei Herrn Professor Ruff und legte im November 1935 meine Diplomhauptprüfung ab. Seit November 1935 bin ich Vorlessungsassistent bei Herrn Professor Ruff und nach dessen Ausscheiden aus dem Lehrkörper wegen Erreichung der Altersgrenze bei Herrn Professor Hartmann und Herrn Professor Meyer. Während dieser Zeit bin ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.